

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-288741

(43)Date of publication of application : 19.10.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
C08J 9/28  
H01M 2/16  
H01M 4/02  
H01M 4/04  
H01M 4/62

(21)Application number : 11-027966

(71)Applicant : DENSO CORP

(22)Date of filing : 04.02.1999

(72)Inventor : KAMI KENICHIRO  
UEJIMA HIROSHI  
YAMADA MANABU  
HOSOKAWA TOKUICHI  
SHINKAI RYUICHIRO

(30)Priority

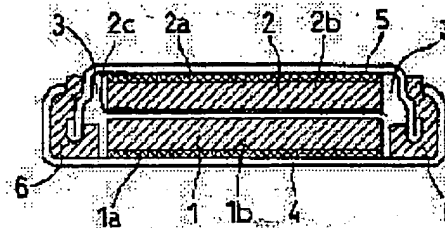
Priority number : 10 24703    Priority date : 05.02.1998    Priority country : JP

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE OF ELECTRODE FOR SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery and a manufacturing method of the electrodes having high energy density/high power density, and providing improved safety even when temperature within the battery is abnormally increased, also providing excellent productivity.

SOLUTION: This lithium secondary battery is provided with a positive electrode 1 emitting lithium ions, a negative electrode 2 occluding and emitting the lithium ions emitted from the positive electrode 1, and an electrolyte 3 where the lithium ions are moved between the positive electrode 1 and the negative electrode 2. Here, at least one of the positive electrode 1 and the negative electrode 2 integrally having a porous membrane 2C alternative to a separator of the surface opposed the other electrode. The manufacturing method of the electrodes for the lithium secondary battery is composed of an electrode body molding process, a high polymer applying process, a high polymer precipitation process, and a drying process.



BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-288741

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z
C 0 8 J 9/28	C E Z	C 0 8 J 9/28	C E Z
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P
4/02		4/02	B
4/04		4/04	A

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-27966  
(22) 出願日 平成11年(1999)2月4日  
(31) 優先権主張番号 特願平10-24703  
(32) 優先日 平10(1998)2月5日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004260  
株式会社デンソー  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地  
(72) 発明者 加美 謙一郎  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内  
(72) 発明者 上嶋 啓史  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内  
(72) 発明者 山田 学  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内  
(74) 代理人 弁理士 大川 宏

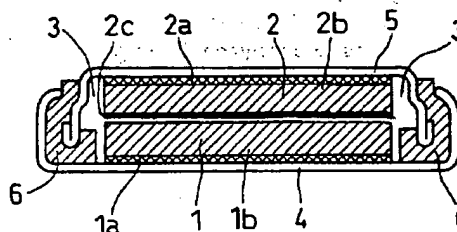
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池及びリチウム二次電池用電極の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 高エネルギー密度・高出力密度を有し、かつ電池内の温度が異常に上昇しても高い安全性が得られ、また優れた生産性が得られるリチウム二次電池及びそのリチウム二次電池用電極の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明のリチウム二次電池は、リチウムイオンを放出できる正極1と、正極1から放出されたリチウムイオンを吸蔵および放出できる負極2と、正極1と負極2との間でリチウムイオンを移動させる電解質3と、を備えるリチウム二次電池において、前記正極1及び前記負極2の少なくとも一方(図1では負極2)は、他方との対向面にセパレータに代わる多孔質被膜2cを一体的に有することを特徴とする。また、本発明のリチウム二次電池用電極の製造方法は、電極体成形工程、高分子塗布工程、高分子析出工程及び乾燥工程からなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを放出できる正極と、該正極から放出された該リチウムイオンを吸蔵および放出できる負極と、該正極と該負極との間で該リチウムイオンを移動させる電解質と、を備えるリチウム二次電池において、前記正極及び前記負極の少なくとも一方は、他方との対向面にセパレータに代わる多孔質被膜を一体的に有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記多孔質被膜を一体的に有する前記正極及び前記負極の少なくとも一方は、水酸基を有する水溶性高分子材料と、該水酸基と反応する官能基を有する架橋剤とから成る結着剤が用いられて形成されていることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記架橋剤が、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、尿素ホルマリン樹脂、メチロールメラミン樹脂、グリオキサール及びタンニン酸の少なくとも一種であることを特徴とする請求項2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記水溶性高分子材料が、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩及びポリエチレンオキサイドの少なくとも一種である請求項2に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記水溶性高分子材料に対する前記架橋剤の添加量が、水溶性高分子に含まれる水酸基の数と同数以上の加水分解基を有する量であることを特徴とする請求項2に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 前記多孔質被膜は、熱可塑性高分子よりなる請求項1～5のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 前記熱可塑性高分子は、結晶性高分子であれば150℃以上の融点を有し、非結晶性高分子であれば150℃以上のガラス転移温度を有する耐熱性高分子である請求項6に記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 前記耐熱性高分子は、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリメチルペンテン、アラミド、ポリビニリデンフロライド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリアセタール及びポリフェニレンエーテルの少なくとも一種である請求項7に記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 前記多孔質被膜は、スポンジ状の中央部と、該中央部に比べて孔径の小さい空孔を緻密に有する表面部とを備えることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 正極活物質及び負極活物質のいずれか一方の活物質が保持される電極体を成形する電極体成形工程と、高分子材料が溶解した高分子溶液を前記電極体

の表面に塗布する高分子塗布工程と、前記高分子溶液が塗布された電極体を前記高分子材料に対して難溶性の液に曝すことにより高分子材料を析出させる高分子析出工程と、前記高分子析出工程で得られた電極体を乾燥して析出高分子材料を多孔質被膜とする乾燥工程とからなることを特徴とするリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項11】 前記高分子材料は、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリメチルペンテン、アラミド、ポリビニリデンフロライド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリアセタール及びポリフェニレンエーテルの少なくとも一種であって、該高分子材料を溶解させる溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド、ジグリム、トルエン、キシレン、ジメチルアセトアミド、ジクロロメタン、シクロヘキサン及びシクロヘキサノンの少なくとも一種であるとともに、該高分子材料に対して難溶性の液は、水、アルコール及びケトンの少なくとも一種である請求項10に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項12】 前記高分子溶液には塩が溶解されている請求項10及び請求項11のいずれかに記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項13】 前記塩は塩化リチウム、硝酸リチウム、ヨウ化リチウム、テトラフルオロほう酸リチウム、リチウムビストリフルオロメチルスルホニルイミド、6-フッ化ビニルリチウムの少なくとも一種である請求項11に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項14】 正極活物質及び負極活物質のいずれか一方の活物質が保持される電極体を成形する電極体成形工程と、高分子材料に対して可溶性の良溶媒と高分子材料に対して難溶性でかつ該良溶媒より高沸点を有する貧溶媒との混合溶媒に高分子材料が溶解した高分子溶液を前記電極体の表面に塗布する高分子塗布工程と、前記高分子塗布工程で塗布された高分子溶液を乾燥して相分離させ多孔質被膜とする乾燥工程とからなることを特徴とするリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項15】 前記高分子材料は、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリメチルペンテン、アラミド、ポリビニリデンフロライド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリアセタール及びポリフェニレンエーテルの少なくとも一種であって、前記良溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド、ジグリム、トルエン、キシレン、ジメチルアセトアミド、ジク

ロロメタン、シクロヘキサン及びシクロヘキサノンの少なくとも一種であるとともに、前記貧溶媒は、スルホラン、γ-ブチラクトン、ホルムアミド、ニトロベンゼン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、トリクレジルホスフェート及びトリフェニルホスフェートの少なくとも一種である請求項14に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項16】 正極活物質及び負極活物質のいずれか一方の活物質が保持される電極体を成形する電極体成形工程と、高分子材料に対して可溶性の良溶媒に、該良溶媒に対して難溶性でかつ該良溶媒より高い沸点を有する難溶媒及び該良溶媒に可溶な塩の少なくとも一方が高分子材料とともに溶解した高分子溶液を前記電極体の表面に塗布する高分子塗布工程と、前記高分子塗布工程で塗布された高分子溶液を乾燥して前記良溶媒を除去する乾燥工程と、前記難溶媒及び前記塩を抽出して析出高分子材料を多孔質被膜とする抽出工程とからなることを特徴とするリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項17】 前記高分子材料は、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリメチルペンテン、アラミド、ポリビニリデンフロライド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリアセタール及びポリフェニレンエーテルの少なくとも一種であって、前記良溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド、ジグライム、トルエン、キシレン、ジメチルアセトアミド、ジクロロメタン、シクロヘキサン及びシクロヘキサノンの少なくとも一種であるとともに、前記難溶媒は、スルホラン、γ-ブチラクトン、ホルムアミド、ニトロベンゼン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、トリクレジルホスフェート及びトリフェニルホスフェートの少なくとも一種である請求項16に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項18】 前記高分子材料は、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリメチルペンテン、アラミド、ポリビニリデンフロライド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリアセタール及びポリフェニレンエーテルの少なくとも一種であって、前記良溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド、ジグライム、トルエン、キシレン、ジメチルアセトアミド、ジクロロメタン、シクロヘキサン及びシクロヘキサノンの少なくとも一種であるとともに、前記塩は、塩化リチウム及びリチウムパーフルオロメチルスルホニルイミドの少

なくとも一種である請求項16に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ノート型コンピューターや小型携帯機器などの電子機器や自動車のバッテリーに利用できるリチウム二次電池及びその電極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ノート型コンピューターや小型携帯機器などの電子機器、又は自動車のクリーンなエネルギー源として利用できる高性能な二次電池の開発が盛んである。こうした二次電池には、小型、軽量でありながら大容量・高出力をもつもの、すなわち高エネルギー密度・高出力密度をもつ電池が求められている。最近、特にリチウム二次電池が、このような性能をもつ二次電池として注目されている。

【0003】従来のリチウム二次電池には、リチウムイオンを放出できる正極と、該正極から放出された該リチウムイオンを吸蔵および放出できる負極と、該正極及び該負極の間に介在するセパレータと、該正極と該負極との間で該リチウムイオンを移動させる電解質と、を備える電池がある。従来のリチウム二次電池では、正極及び負極とは別に用意されたセパレータが、電池の組立段階で正極及び負極の間に挟み込まれていた。しかし、この電池では、正極、負極及びセパレータをそれぞれ整合性良く組み合わせることが容易でないため、高い歩留まり率で製造することができなかった。例えば円筒型の電池では、帯状の正極及び負極が間に帯状のセパレータを挟んで巻回されて電池容器内に収納されているが、この巻回の工程でセパレータの巻きズレなどが生じていた。このように、従来のリチウム二次電池では、生産性が優れているとはいえず、電池の製造コストが高くなっていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、高エネルギー密度・高出力密度を有し、かつ電池内の温度が異常に上昇しても高い安全性が得られ、また優れた生産性が得られるリチウム二次電池及びその電極の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明のリチウム二次電池は、リチウムイオンを放出できる正極と、該正極から放出された該リチウムイオンを吸蔵および放出できる負極と、該正極と該負極との間で該リチウムイオンを移動させる電解質と、を備えるリチウム二次電池において、前記正極及び前記負極の少なくとも一方は、他方との対向面にセパレータに代わる多孔質被膜を一体的に有することを特徴とする。

【0006】この多孔質被膜は、リチウムイオンを選択的に通過させる大きさの孔（ポア）を有する被膜である。この多孔質被膜がセパレータの役割を果たすため、本発明のリチウム二次電池ではセパレータが不要となる。それゆえ、電池の製造においては、正極及び負極のみを整合性良く組み合わせればよい。セパレータの巻きズレによる歩留まり率の低下が生じなくなる。その結果、優れた生産性が得られる。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム二次電池では、コイン型電池、ボタン型電池、円筒型電池及び角型電池等の公知の電池構造をとることができる。正極の活物質には $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などの公知の正極活物質を用いることができる。また、負極の活物質には公知の炭素材を用いることができる。中でも結晶性の高い天然黒鉛や人造黒鉛などからなるものを用いることが好ましい。このような結晶性の高い炭素材を用いることにより、負極のリチウムイオンの受け渡し効率を向上させることができる。また、炭素材以外に酸化物及び硫黄化合物などを活物質として用いてもよい。正極および負極のいずれも、活物質を集電体上に設けた電極を用いることが好ましい。

【0008】電解質にも公知のものを用いることができる。特に、 $\text{LiPF}_6$ などのリチウム塩をエチレンカーボネートなどの有機溶媒に溶解した非水電解液を用いることが好ましい。本発明のリチウム二次電池では、前記多孔質被膜を一体的に有する前記正極及び前記負極の少なくとも一方は、水酸基を有する水溶性高分子材料と、該水酸基と反応する官能基を有する架橋剤とから成る結着剤が用いられて形成されていることが好ましい。

【0009】本発明においては、多孔質被膜が一体的に形成される電極は、高分子塗布工程において高分子材料が溶解した高温の有機溶媒中に浸漬され、さらに高分子析出工程において水、アルコール、ケトン等に浸漬されるため、これらの溶液に対して非溶解性のものである必要がある。水酸基を有する水溶性高分子材料と、該水酸基と反応する官能基を有する架橋剤とから成る結着剤は、高温の有機溶媒や、水、アルコール、ケトン等に対して非溶解性であるため、多孔質被膜が一体的に形成される電極のそれらの溶液に対する非溶解性を向上させることができる。この架橋させた結着剤を用いた電極では、耐有機溶剤性、耐水性が両立し、高分子塗布工程、高分子析出工程に用いる溶液の選択範囲が広くなり、多孔質被膜の膜質制御が容易になるという利点がある。

【0010】前記架橋剤は、その種類で特に限定されるものではないが、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、尿素ホルマリン樹脂、メチロールメラミン樹脂、グリオキザール及びタンニン酸の少なくとも一種であることが好ましい。これらの架橋剤は、水溶性高分子に含まれる水酸基との反応性に優れた官能基を有し、水溶性高分子を架橋性良く架橋することができる。中で

も、耐有機溶剤性に優れた水溶性高分子材料を用い、シランカップリング剤を用いてその水溶性高分子材料の水酸基部分を架橋させた結着剤を用いることが望ましい。

【0011】前記水溶性高分子材料は、その種類で特に限定されるものではないが、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩及びポリエチレンオキサイドの少なくとも一種であることが好ましい。これらの水溶性高分子材料は、耐有機溶剤性に特に優れ、多孔質被膜が一体的に形成される電極の有機溶剤に対する非溶解性を向上させることができる。

【0012】また、前記水溶性高分子材料に対する前記架橋剤の添加量は、水溶性高分子に含まれる水酸基の数と同数以上の加水分解基を有する量であることが好ましい。このように架橋剤の添加量を選択することにより、水溶性高分子材料に含まれる親水基（水酸基）を全て架橋反応させることができる。それゆえ、結着剤の耐水性と、高温の有機溶媒や、水、アルコール、ケトン等に対する非溶解性をさらに向上させることができる。

20 【0013】具体的には、カルボキシメチルセルロース： $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})\text{OCH}_2\text{COONa}$ にシランカップリング剤： $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ を添加する場合であれば、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩の分子量が242、水に溶解した状態での水酸基の数は3であり、一方シランカップリング剤の分子量が221、加水分解基の数が3であることから、シランカップリング剤の添加量としてはカルボキシメチルセルロースの重量の $(221/3)/(242/3) = 0.91$ 倍以上にすることが望ましい。

30 【0014】本発明のリチウム二次電池では、正極及び前記負極の少なくとも一方が、他方との対向面にセパレータに代わる多孔質被膜を一体的に有する。この多孔質被膜は、有機物及び無機物のどちらからなるものでもよいが、熱可塑性高分子よりなることが好ましい。ショートなどによって電池内の温度が異常に上昇したときには、熱可塑性高分子よりなる多孔質被膜がシャットダウン機能を発揮して短絡電流を阻止することができる。それゆえ、電池内の温度が異常に上昇したときでも電池の安全性が確保される。

40 【0015】また、前記熱可塑性高分子は、結晶性高分子であれば $150^\circ\text{C}$ 以上の融点を有し、非結晶性高分子であれば $150^\circ\text{C}$ 以上のガラス転移温度を有する耐熱性高分子であることが好ましい。このように融点又はガラス転移温度が $150^\circ\text{C}$ 以上の耐熱性高分子からなる多孔質被膜は、 $150^\circ\text{C}$ を超える高温であっても収縮や溶融などを起こすことがない。それゆえ、電池内の温度が $150^\circ\text{C}$ を超える高温になっても、この多孔質被膜により電池の安全性が確保される。

50 【0016】このとき、前記耐熱性高分子は、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポ

7  
リアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリメチルペンテン、アラミド、ポリビニリデンフロライド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリアセタール及びポリフェニレンエーテル（ポリフェニレンオキシド）の少なくとも一種であることが好ましい。

【0017】これらの耐熱性高分子は、150℃以上の融点又はガラス転移温度を有する耐熱性高分子の中でも、特に融点又はガラス転移温度が高い高分子である。それゆえ、耐熱性に極めて優れた多孔質被膜が得られる。本発明のリチウム二次電池では、前記多孔質被膜は、スポンジ状の中央部と、該中央部に比べて孔径の小さい空孔を緻密に有する表面部とを備えることが好ましい。

【0018】この多孔質被膜では、中央部がスポンジ状となっているため、サイズの大きい空孔を有するとともに高い空孔率を有する。そのため、電解質（リチウムイオン）が極めて移動しやすく、その通過性に極めて優れる。さらに、中央部に比べて孔径の小さい空孔を緻密に有する表面部は、負極におけるデンドライトの析出を抑制することができる。また、空孔の孔径が小さいため、高温となったときにその空孔を迅速にかつ十分に閉じることができる。そのため、電池が高温となったときのシャットダウン機能をさらに効果的に働かせることができる。さらに、この表面部は、密度が高く頑丈であるため、多孔質被膜の機械的強度を大きなものとすることができる。

【0019】従って、この多孔質被膜は、電解質（リチウムイオン）の通過性に極めて優れるとともに、高温においてもシャットダウン機能を効果的に働かせることができる。それゆえ、リチウム二次電池の負荷特性及び出力特性など、その電池性能を優れたものとすることができる上、ショート及び異常発熱を効果的に防止することができる。その結果、電池の安全性が極めて高いものとなる。

【0020】一方、上記課題を解決する本発明のリチウム二次電池用電極の製造方法は、正極活物質及び負極活物質のいずれか一方の活物質が保持される電極体を成形する電極体成形工程と、高分子材料が溶解した高分子溶液を前記電極体の表面に塗布する高分子塗布工程と、前記高分子溶液が塗布された電極体を高分子材料に対して難溶性の液に曝すことにより前記高分子材料を析出させる高分子析出工程と、前記高分子析出工程で得られた電極体を乾燥させて析出高分子材料を多孔質被膜とする乾燥工程とからなることを特徴とする。

【0021】この製造方法では、リチウムイオンが選択的に通過できる微細なポアを緻密に有する多孔質被膜を、電極の表面上に薄くかつ均一に形成することができる。

その多孔質被膜の膜厚は、電極の表面精度と同程度の厚さ（5μm）以上にすることができる。この製造方法では、高分子材料の種類については特に限定されるものではなく、所望の多孔質被膜に応じて選択することができる。このとき、高分子材料として特に熱可塑性高分子を用いれば、得られる多孔質被膜は、従来のセパレータよりも薄肉であって、かつ優れたシャットダウン機能を発揮することができる。また、高分子材料を溶解させる溶媒及び高分子材料に対して難溶性の液は、使用する高分子材料に応じてそれぞれ適宜選択する。

【0022】特に、高分子材料は、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリメチルペンテン、アラミド、ポリビニリデンフロライド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリアセタール及びポリフェニレンエーテルの少なくとも一種であって、該高分子材料を溶解させる溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド、ジグリム、トルエン、キシレン、ジメチルアセトアミド、ジクロロメタン、シクロヘキサン及びシクロヘキサノンの少なくとも一種であるとともに、該高分子材料に対して難溶性の液は、水、アルコール及びケトン等の少なくとも一種であることが好ましい。

【0023】電極体成形工程では、公知の電極体の成形方法により、正極活物質及び負極活物質のいずれか一方の活物質を有する電極体を成形することができる。高分子塗布工程では、高分子材料を溶媒に溶解させて調製した高分子溶液を先の工程で得られた電極体に塗布する。この工程では、高分子溶液の高分子材料の濃度等は特に限定されるものではなく、高分子材料の種類及び後の工程での析出量などに応じて選択できる。さらに、膜厚が均一な多孔質被膜を得るため、高分子溶液に界面活性剤、消泡剤及び表面調製剤などを添加してもよい。こうした添加物としては、電池の中で反応性が低く、少量の添加量でも効果のあるフッ素系又はシリコン系の化合物が好ましい。さらに、多孔質被膜のポアの形状、大きさ及び分布を適切にするため、高分子溶液に水、アルコール、グリコール及びケトンなどを添加してもよい。

【0024】前記高分子溶液には塩が溶解されていることが好ましい。この塩により、多孔質被膜にリチウムイオンが透過できる孔が形成されやすくなる。その結果、リチウムイオンの透過性に優れた多孔質被膜を電極に容易に形成することができるようになる。前記塩は、その種類で特に限定されるものではないが、リチウム塩が好ましく、特に塩化リチウム、硝酸リチウム、ヨウ化リチウム、テトラフルオロほう酸リチウム、リチウムビストリフルオロメチルスルホニルイミド、6フッ化ひ酸リチウムの少なくとも一種であることが好ましい。これらの

リチウム塩は、溶媒への溶解性に優れるため、塩の添加量により孔径を制御することができる。

【0025】リチウム塩の濃度は、高分子材料に対して5重量%〜20重量%が望ましい。リチウム塩の濃度が5%を下回ると、形成される多孔質被膜の孔が小さくなり過ぎてリチウムイオンの透過性が悪くなる。その結果、高い出力特性を得ることが難しくなるなど、優れた電池性能を得ることが難しくなってしまう。一方、その濃度が20%を上回ると、多孔質被膜の孔が大きくなり過ぎて、多孔質被膜のシャットダウン機能などが低下してしまう。その結果、許容範囲内ではあるが高い安全性を得ることが難しくなるなど、優れた電池性能を得ることが難しくなる。

【0026】また、高分子溶液の塗布方法も、ブレードコーター、ロールコーター、ナイフコーター及びダイコーターなどの塗布方法から電極体の形状に応じて選択することができる。これらの塗布方法では、高分子溶液が電極体のポア内の空気と置換しないようにするため、高分子溶液は粘度の高い溶液であることが好ましい。例えば高分子材料としてポリエーテルイミドが用いられるときには、その溶解量を高分子溶液全体に対して10〜30重量%（固形分濃度）とすれば、粘度の高い高分子溶液が得られる。また、増粘剤などを添加することにより、高分子溶液の粘度を増加させてもよい。

【0027】前記に挙げた塗布方法の他に、電極体を高分子溶液に浸漬して塗布することもできる。この塗布方法では、電極体が高分子溶液から引き上げられたときの液切れを良くするために、粘度の低い高分子溶液を用いることが好ましい。例えば高分子材料としてポリエーテルイミドが用いられるときには、その溶解量を高分子溶液全体に対して10重量%以下とすれば、粘度の低い高分子溶液が得られる。

【0028】高分子析出工程では、高分子溶液が塗布された電極体を高分子材料に対して難溶性の液に浸漬したり、あるいはこの液を気相としたガスに暴露したりすることにより、高分子材料に対して難溶性の液に曝すことができる。高分子材料に対して難溶性の液に曝された高分子溶液はゲル化し、高分子材料が析出する。乾燥工程では、恒温槽、熱風乾燥機及び真空乾燥機などを用いて高分子溶液の溶媒成分を除去することができる。高分子溶液の溶媒成分が除去されると、析出した高分子材料が多孔質被膜となる。

【0029】また、前記課題を解決する本発明のもう一つのリチウム二次電池用電極の製造方法は、正極活物質及び負極活物質のいずれか一方の活物質が保持される電極体を形成する電極体成形工程と、高分子材料に対して可溶性の良溶媒と高分子材料に対して難溶性でかつ該良溶媒より高沸点を有する貧溶媒との混合溶媒に高分子材料が溶解した高分子溶液を前記電極体の表面に塗布する高分子塗布工程と、前記高分子塗布工程で塗布された高

分子溶液を乾燥して相分離させ多孔質被膜とする乾燥工程とからなることを特徴とする。この製造方法においても、リチウムイオンが選択的に通過できる微細なポアを緻密に有する多孔質被膜を電極の表面上に薄くかつ均一に形成することができる。

【0030】電極体成形工程では、先述の電極体成形工程と同じようにして電極体を形成することができる。高分子塗布工程では、高分子溶液の調製方法及び塗布方法で特に限定されるものではない。例えば、良溶媒に高分子材料を溶解させ、次いで貧溶媒を混合して高分子溶液を調製することができる。この高分子溶液は、先述の高分子塗布工程と同じようにして電極体に塗布することができる。

【0031】乾燥工程では、良溶媒が貧溶媒より先に高分子溶液から飛散する。その結果、高分子材料と相溶性のない貧溶媒が残し、高分子材料が相分離して析出する。次いで残った貧溶媒が飛散し、析出した高分子材料が多孔質被膜となる。この製造方法では、高分子材料は、ポリベンゾイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリメチルペンテン、アラミド、ポリビニリデンフロライド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリアセタール及びポリフェニレンジエーテルの少なくとも一種であって、良溶媒は、NMP、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド、ジグリム、トルエン、キシレン、ジメチルアセトアミド、ジクロロメタン、シクロヘキサノール及びジクロロヘキサノールの少なくとも一種であるとともに、貧溶媒は、スルホラン、γ-ブチラクトン、ホルムアミド、ニトロベンゼン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、トリクロジメチルホスフェート及びトリフェニルホスフェートの少なくとも一種であることが好ましい。

【0032】ここに列挙される高分子材料は、ここに列挙される良溶媒に良く溶解することができる。それゆえ、高分子溶液の調製が容易になる。また、ここに列挙される貧溶媒は200℃以上の沸点を有し、これらの良溶媒よりかなり高い沸点を有する。それゆえ、乾燥工程において高分子材料の相分離を容易にすることができる。

【0033】また、前記課題を解決する本発明のさらにもう一つのリチウム二次電池用電極の製造方法は、正極活物質及び負極活物質のいずれか一方の活物質が保持される電極体を形成する電極体成形工程と、高分子材料に対して可溶性の良溶媒に、該良溶媒に対して難溶性でかつ該良溶媒より高い沸点を有する難溶媒及び該良溶媒に可溶な塩の少なくとも一方が高分子材料とともに溶解した高分子溶液を前記電極体の表面に塗布する高分子塗布工程と、前記高分子塗布工程で塗布された高分子溶液を

乾燥して前記良溶媒を除去する乾燥工程と、前記難溶媒及び前記塩を抽出して析出高分子材料を多孔質被膜とする抽出工程とからなることを特徴とする。この製造方法においても、リチウムイオンが選択的に通過できる微細なポアを緻密に有する多孔質被膜を電極の表面上に薄くかつ均一に形成することができる。

【0034】電極体成形工程では、先述の電極体成形工程と同じようにして電極体を成形することができる。高分子塗布工程では、高分子溶液の調製方法及び塗布方法で特に限定されない。例えば、良溶媒に難溶媒が高分子材料とともに溶解した高分子溶液を用いる場合には、良溶媒に高分子材料を溶解させ、次いで難溶媒を混合して高分子溶液を調製することができる。また、良溶媒に塩が高分子材料とともに溶解した高分子溶液を用いる場合には、良溶媒に高分子材料を溶解させ、次いで塩を混合して高分子溶液を調製することができる。この高分子溶液は、先述の高分子塗布工程と同じようにして電極体に塗布することができる。

【0035】乾燥工程では、良溶媒に難溶媒が高分子材料とともに溶解した高分子溶液を用いた場合には、良溶媒が難溶媒より先に高分子溶液から飛散する。その結果、高分子材料が析出するとともに、析出した高分子材料中に相溶性のない難溶媒が残る。一方、良溶媒に塩が高分子材料とともに溶解した高分子溶液を用いた場合には、良溶媒が高分子溶液から飛散する。その結果、高分子材料が析出するとともに、析出した高分子材料中に塩が残る。

【0036】抽出工程では、乾燥工程で得られた電極体を、難溶媒及び塩が溶解できる抽出液などに浸漬するなどして曝す。その結果、高分子材料中に残った難溶媒及び塩が抽出され、高分子材料が多孔質被膜となる。この製造方法では、高分子材料は、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリメチルペンテン、アラミド、ポリビニリデンフロライド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリアセタール及びポリフェニレンエーテルの少なくとも一種であって、良溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド、ジグライム、トルエン、キシレン、ジメチルアセトアミド、ジクロロメタン、シクロヘキサン及びシクロヘキサノンの少なくとも一種であるとともに、難溶媒は、スルホラン、γ-ブチラクトン、ホルムアミド、ニトロベンゼン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、トリクレジルホスフェート及びトリフェニルホスフェートの少なくとも一種であることが好ましい。

【0037】ここに列挙される高分子材料は、ここに列挙される良溶媒に良く溶解することができる。それゆ

え、高分子溶液の調製が容易になる。また、ここに列挙される難溶媒は200℃以上の沸点を有し、これらの良溶媒よりもかなり高い沸点を有する。それゆえ、乾燥工程において良溶媒の除去が容易になる。ここに列挙される難溶媒は、水、アルコール及びケトンなどの抽出液で抽出することができる。

【0038】また、この製造方法では、高分子材料は、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリメチルペンテン、アラミド、ポリビニリデンフロライド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリアセタール及びポリフェニレンエーテルの少なくとも一種であって、良溶媒は、NMP、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド、ジグライム、トルエン、キシレン、ジメチルアセトアミド、ジクロロメタン、シクロヘキサン及びシクロヘキサノンの少なくとも一種であるとともに、塩は、塩化リチウム及びリチウムパーフルオロメチルスルホニルイミドの少なくとも一種であることが好ましい。

【0039】ここに列挙される高分子材料は、ここに列挙される良溶媒に良く溶解することができる。それゆえ、高分子溶液の調製が容易になる。また、ここに列挙される良溶媒は200℃以上の沸点を有し、ここに列挙される良溶媒よりもかなり高い沸点を有する。それゆえ、乾燥工程において良溶媒の除去が容易になる。ここに列挙される塩は、水、アルコール及びケトンなどの抽出液で抽出することができる。

【0040】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

(実施例1) 本実施例のリチウム二次電池は、図1にその電池構造を概略的に示すように、リチウムイオンを放出できる正極1と、正極1から放出されたリチウムイオンを吸蔵及び放出できる炭素材料よりなる負極2と、電解液3、3とを備えるコイン型のリチウムイオン二次電池である。正極1、負極2及び非水電解液3がステンレスよりそれぞれなる正極ケース4および負極ケース5内にポリプロピレンよりなるガスケット6を介して密封されている。

【0041】正極1は、アルミニウムよりなる正極集電体1a上に、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が含まれる正極活物質層1bを有する電極である。負極2は、銅箔よりなる負極集電体2a上に、炭素材の負極活物質層2bを有し、かつ正極1との対向面にセパレータに代わる多孔質被膜2cを一体的に有する電極である。非水電解液3は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとをそれぞれ所定の割合で混合して得た溶媒に、電解質として $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットルの濃度で溶解して調製したものであ



る。

【0042】負極2は、次のようにして形成したものである。

【電極体成形工程】炭素材としてメソフェーズマイクロピーズ(MCMB)粉末を用意し、ポリビニリデンフロライド(PVDF)とともに所定の割合で所定量のNMPとともに良く混合してペースト状の負極用合剤を得た。次いで、この負極用合剤を銅箔2aにブレードコーターを用いて塗布した。この塗布した負極用合剤を高温槽で乾燥させることにより合剤中のNMPを揮発させて除去し、合剤を固化させた。最後に、この固化させた負極用合剤を所定の密度となるようにプレス成形することにより、銅箔よりなる負極集電体2a上に炭素材の負極活物質層2bを有する負極用電極体を得た。

【高分子塗布工程】高分子材料として用意されたポリエーテルイミドをNMPに溶解して高分子溶液を得た。ここでは、ポリエーテルイミドの溶解量を高分子溶液全体に対して25重量%として増粘剤により粘度を比較的高くした。本工程では、この高分子溶液をブレードコーターを用いて負極用電極体に塗布した。このとき、高分子溶液は、その高粘度により負極用電極体のポア内の空気と置換することはなかった。

【高分子析出工程】高分子溶液が塗布された負極用電極体をアセトン液に1分間浸漬した。アセトン液は、ポリエーテルイミドに対して難溶性の液である。その結果、負極用電極体の表面上の高分子溶液がゲル化し、この高分子溶液中にポリエーテルイミドが均質に析出した。本工程では、高分子溶液が塗布された負極用電極体をアセトンガスに暴露してもよい。

【乾燥工程】該高分子析出工程で得られた負極用電極体に80℃の熱風を吹きかけ、塗布した高分子溶液を乾燥させた。その結果、高分子析出工程で析出させたポリエーテルイミドが負極用電極体上に多孔質被膜となって残された。こうして、多孔質被膜2cを一体的に有する負極2が得られた。

(実施例2)本実施例では、高分子塗布工程において、高分子材料としてポリイミドを用いた他は実施例1と同じ工程を経て負極を形成した。なお、高分子溶液のポリイミドの溶解量は高分子溶液全体に対して20重量%とした。この負極を用い、実施例1のリチウム二次電池と同じ電池を作製した。

(放電容量の評価)実施例1及び実施例2の各リチウム二次電池について、次のようにして放電容量を測定した。

【0043】1mA/cm<sup>2</sup>の定電流、4.3Vの定電圧で合計4時間充電した後、0.25~4mA/cm<sup>2</sup>の定電流で放電を行った。このときの放電容量を測定した。その結果、実施例1のリチウム二次電池は、1.6mAhの放電容量を有することがわかった。この放電容量は、正極活物質1g当たりの量に換算すると、103

mAh/gであり、高容量である。従って、実施例1のリチウム二次電池は、高エネルギー密度・高出力密度を有することがわかる。

【0044】一方、実施例2のリチウム二次電池は、1.7mAhの放電容量を有することがわかった。この放電容量は、正極活物質1g当たりの量に換算すると、106mAh/gであり、高容量である。従って、実施例2のリチウム二次電池も、高エネルギー密度・高出力密度を有することがわかる。

(安全性の評価)実施例1及び実施例2の各リチウム二次電池について、電池内温度を150℃にして前記と同様の充放電試験をそれぞれ行った。その結果、いずれの電池においても、負極の多孔質被膜が収縮及び熔融することなく充放電がなされ、ショートが生じることがなかった。

(実施例3)負極活物質としてMCMBと、結着剤としてSBRラテックスと、カルボキシルメチルセルロースナトリウム塩と、シランカップリング剤とをそれぞれ用意し、それらを固形分比率95:3:1:1で配合して、水を分散媒(溶媒)として負極ペーストを作製した。次いで、この負極ペーストを銅箔にブレードコーターを用いて塗布した。

【0045】この塗布した負極合剤を恒温槽で乾燥させることにより合剤中の水分を揮発させて除去し、合剤を固化させた。次にこの固化させた負極合剤を所定の密度となるようにプレス成形し、さらに恒温槽で110℃×1時間加熱することにより架橋反応を促進し、耐有機溶剤性及び耐水性に優れた負極を得た。高分子塗布工程では、まず、ポリフェニレンエーテル(GEプラスチック社製、PPO534)、リチウムビストリフルオロスルホンイミド及びNMPをそれぞれ25:5:75の重量比で混合した後、100℃まで加熱して均一に溶解させて高分子溶液を調製した。この高分子溶液をブレードコーターを用いて負極の表面上に塗布した。

【0046】この高分子塗布工程に次ぐ抽出工程では、高分子溶液が塗布された負極をエタノール中に浸漬して、NMP及びリチウムビストリフルオロスルホンイミドの抽出を行い、負極の表面上に多孔質被膜を一体的に形成した。こうして多孔質被膜が表面に一体的に形成された負極を用い、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池を表1に示す充放電条件により充放電を繰り返し、サイクル毎にその放電容量を測定した。その測定結果を図2に示す。なお、図2では、測定された放電容量を、正極活物質1g当たりの量に換算して示した。

【0047】

【表1】

サイクル数	充電 4.2(V)CC-CV 電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )	放電 3.0(V)CC 電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )
1	1.0	1.0
2	1.0	1.0
3	1.0	1.0
4	1.0	1.0
5	1.0	1.0
6	1.0	0.2
7	1.0	0.5
8	1.0	1.0
9	1.0	2.0
10	1.0	4.0
11	1.0	6.0
12	1.0	8.0
13	1.0	10.0
14	1.0	12.0
15	1.0	0.5

図2より、正極活物質1g当たりの初期容量は101 (mAh/g)と高い値であることがわかる。この結果より、本実施例のリチウム二次電池が高容量を有することがわかる。

(実施例4) 本実施例では、NMP及び塩の抽出液として水を用いたこと以外は、実施例3と同様にして、多孔質被膜が表面に一体的に形成された負極を形成した。次いで、この負極を用い、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池を表1に示す充放電条件により充放電を繰り返し、サイクル毎にその放電容量を測定した。その測定結果を図2に併せて示す。なお、本実施例についても、実施例3と同様に、測定された放電容量を正極活物質1g当たりの量に換算して、図2に示した。

【0048】図2より、正極活物質1g当たりの初期容量は106 (mAh/g)と高い値であることがわかる。この結果より、本実施例のリチウム二次電池が高容量を有することがわかる。このような結果が得られたのは、抽出液として水を用いたことにより、NMPとの置換速度が遅くなって、均一な大きさの孔径の孔を均一な分布で有する多孔質被膜が形成されたためであると考えられる。すなわち、このような多孔質被膜では、孔の実際の開口率が大きくなる。その結果、大電流放電時の電池特性が向上したものと考えられる。

【0049】以上のように、実施例3及び実施例4では、高分子材料の難溶性溶媒に可溶な塩を高分子溶液に加えられ、この塩が難溶性溶媒に溶解するため、表面部が多孔質化される。その結果、スポンジ状の中央部と、該中央部に比べて孔径の小さい空孔を緻密に有する表面

部とを備える多孔質被膜が形成される。この多孔質被膜では、イオン伝達がスムーズに行われ、負荷特性・出力特性に優れた電池を得ることができる。

(実施例5) 以下のようにしてそれぞれ形成した正極及び負極を用いた他は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0050】正極については次のようにして形成した。まず、87重量部のLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>からなる正極活物質と、10重量部の人造黒鉛からなる導電材と、3重量部のポリフッ化ビニリデンからなる結着剤とを混合して正極合剤を調製した。この正極合剤をA1箔上に塗布した後、プレス成形してシート状の正極を形成した。

【0051】負極については次のようにして形成した。まず、95重量部のMCMBからなる負極活物質と、4.7重量部のSBRと、0.3重量部のCMC(カルボキシメチルセルロース)からなる結着剤を含む合剤をCu箔上に塗布後、プレス成形してシート状の負極を形成した。続いて、固形分濃度が25重量%のポリフェニレンエーテル(GEプラスチック社製、PPO53-4)と、リチウムビストリフルオロスルホンイミドとをそれぞれNMPに溶解して、高分子溶液を調製した。なお、ここでは、リチウムビストリフルオロスルホンイミドが高分子溶液全体に対して5重量%含有されるように、高分子溶液を調製した。

【0052】こうして得られた高分子溶液を、負極の表面上にブレードコータを用いてほぼ均一な厚さで一様に塗布した。この高分子溶液が塗布された負極を水中に2分間浸漬し、引き上げて乾燥した。その結果、負極上に多孔質被膜が形成された。この多孔質被膜の表面を走査

型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した結果、図3のSEM写真に写されているように、最大孔径が80nmの空孔が緻密に存在していることがわかった。

【0053】一方、その多孔質被膜の断面をSEMを用いて観察した結果、図4のSEM写真に写されているように、多孔質被膜が電極上に一体的に形成されていることがわかった。次いで、多孔質被膜の表面付近の厚み方向の断面をさらに詳細に観察した結果、表面より1μm以内では図5のSEM写真に写されているように、小さな空孔が緻密に存在することが確認できるとともに、フィブリルが比較的細く、長径及び短径も比較的揃っていることがわかった。

【0054】また、多孔質被膜の中央付近の厚み方向の断面をさらに詳細に観察した結果、図6のSEM写真に写されているように、空孔がスポンジの空孔のように存在していることがわかった。従って、本実施例で形成された多孔質被膜は、SEMによる観察の結果、スポンジ状の中央部と、該中央部に比べて孔径の小さい空孔を緻密に有する表面部とを備えていることがわかった。

（実施例6）多孔質被膜を次のように負極の表面上に形成した他は、実施例5と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0055】実施例5で用いたポリフェニレンエーテルと同じものと、リチウムビストリフルオロスルホンイミドとをそれぞれNMPに溶解して、高分子溶液を調製した。ここでは、リチウムビストリフルオロスルホンイミドが高分子溶液全体に対して2.5重量%含有されるように、高分子溶液を調製した。こうして得られた高分子溶液を、負極の表面上にブレードコートを用いてほぼ均一な厚さで様に塗布した。この高分子溶液が塗布された負極を水中に2分間浸漬し、引き上げて乾燥した。その結果、負極の表面上に多孔質被膜が形成された。

（実施例7）多孔質被膜を次のように負極の表面上に形

\*成した他は、実施例5と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0056】実施例5で用いたポリフェニレンエーテルと同じものと、リチウムビストリフルオロスルホンイミドとをそれぞれNMPに溶解して、高分子溶液を調製した。ここでは、リチウムビストリフルオロスルホンイミドが高分子溶液全体に対して1.25重量%含有されるように、高分子溶液を調製した。この高分子溶液を負極の表面上に、ブレードコートを用いてほぼ均一な厚さで様に塗布した。この高分子溶液が塗布された負極を水中に2分間浸漬し、引き上げて乾燥した。その結果、負極の表面上に多孔質被膜が形成された。

（実施例8）多孔質被膜を次のように負極の表面上に形成した他は、実施例5と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0057】実施例5で用いたポリフェニレンエーテルと同じものをNMPに溶解して、高分子溶液を調製した。この高分子溶液を負極の表面上に、ブレードコートを用いてほぼ均一な厚さで様に塗布した。この高分子溶液が塗布された負極を水中に2分間浸漬し、引き上げて乾燥した。その結果、負極の表面上に多孔質被膜が形成された。

（実施例5～8のリチウム二次電池の放電容量の測定）上記のように作製された実施例5～8の各リチウム二次電池について、次の充放電条件によってそれぞれ放電容量を測定した。

【0058】1mA/cm<sup>2</sup>の定電流、4.2Vの定電圧で合計4時間充電した後、0.5～12mA/cm<sup>2</sup>の定電流で放電を行った。各リチウム二次電池の放電容量の測定結果をそれぞれ表2及び図7に示す。なお、図7では、測定された放電容量を、正極合剤1g当たりの量に換算して示した。

【0059】表2

電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
0.50	77.5	71.4	72.9	50.1
1.00	75.7	59.5	63.8	21.3
2.00	69.6	37.9	38.3	1.6
4.00	48.7	13.1	14.9	0.0
6.01	24.3	4.9	10.0	0.0
8.01	13.0	3.3	6.6	0.0
10.01	8.1	0.0	4.1	0.0
12.01	4.9	0.0	0.0	0.0

表2及び図7より、実施例5～7の各リチウム二次電池では、いずれも実施例8に比較して、放電負荷特性に優れていることがわかった。従って、この結果から、リチウム塩として、リチウムビストリフルオロスルホンイ

ミドを用いることにより、表面の緻密な層の多孔化が可能になることがわかる。

【0060】また、表2及び図7より、実施例8のリチウム二次電池では、0.5mA/cm<sup>2</sup>の低電流のとき

では十分な容量が得られにくいのに対し、実施例5〜7のリチウム二次電池では、 $0.5\text{ mA/cm}^2$ の低電流のときでも十分な容量が得られることがわかる。特に、実施例5のリチウム二次電池では、高電流の時に優れた特性が得られることがわかる。これらの結果から、リチウム塩の濃度を高分子材料に対して5重量%〜20重量%にすると、低電流及び高電流のいかなる電流によっても十分に高い放電容量を容易に得ることができることがわかる。

【0061】なお、本発明のリチウム二次電池は上述の実施例のコイン型に限られるものではなく、円筒型であってもよい。例えば、図8及び図9に示されるように、心棒10、巻回電極20、電池ケース30、及び電池ケース30内に保持された非水電解液（図示せず）からなるリチウム二次電池とすることができる。図8及び図9に示したリチウム二次電池は、負極の表面に多孔質被膜が一体的に形成されたものである。

【0062】心棒10は、一端側に設けられる正極端子部11と、他端側に設けられる負極端子部12と、正極端子部11及び負極端子部12の間に介在して正極端子部11及び負極端子部12を連結する連結ピン13とからなる。正極端子部11は、有底円筒状の本体部111と、本体部111の一端側に一体的に形成されたフランジ112と、フランジ112より突出し外周にネジ山が形成された突出部113とからなり、それぞれ導電体材料により一体的に成形されてなる。負極端子部12も正極端子部11と同様に、有底円筒状の本体部121と、本体部121の他端側に一体的に形成されたフランジ122と、フランジ122より突出し外周にネジ山が形成された突出部123とからなり、それぞれ導電体材料により一体的に成形されてなる。連結ピン13は、正極端子部11及び負極端子部12を絶縁するため絶縁材料によりなり、中央部にリング状の突部131を有する。

【0063】巻回電極20は、帯状の正極21と帯状の負極22とが、渦巻き状に巻回されて形成されたものである。正極21は、集電体211と、この集電体211の両面に形成された正極活物質層212とからなる。集電体211は、数 $10\mu\text{m}$ 以下の薄いアルミニウム箔からなる。正極活物質層212は、リチウムマンガニ酸化物及び導電材が結着剤で結着されて形成されたものである。

【0064】負極22は、集電体221と、この集電体221の両面に設けられた負極活物質層222と、負極活物質の表面上に形成された多孔質被膜223とからなる。負極22の集電体221は、数 $10\mu\text{m}$ 以下の薄い銅箔からなる。負極活物質層222は、カーボンなどからなる。巻回電極20は、正極21及び負極22が巻回軸方向に対してそれぞれ反対方向にずらされて巻回されて形成されたものであり、その軸方向端より突出した集電体よりなる突出端部213（上端側）及び突出端部223（下端側）を有する。すなわち、正極21の突出端部2

13と負極22の突出端部223とは、巻回軸長方向に沿って互いに背向する方向へ突出している。

【0065】この巻回電極20は、正極21及び負極22を公知の巻回方法によって巻回して形成することができる。正極21の突出端部213は、求心方向に延びてその先端部で正極端子部11に接合されている正極集電板214に溶接されている。すなわち、正極21は、突出端部213及び正極集電板214を介して正極端子部11に電氣的に接続されている。また、負極22の突出端部223は、求心方向に延びてその先端部で負極端子部12に接合されている負極集電板224に溶接されている。すなわち、負極22は、突出端部223及び負極集電板224を介して負極端子部12に電氣的に接続されている。

【0066】ケース30は、金属製の筒部31と、筒部31の両端の開口を塞ぐ蓋部32、32とから構成されている。蓋部32、32はそれぞれ中心部に貫通孔を有する。これら蓋部32、32の貫通孔に、心棒10の正極端子部11及び負極端子部12の突出部113、123が絶縁バックリング33、33を介して装着される。そして、雌ねじを有する平ワッシャー状のナット34、34が正負の突出部113、123に螺合されることにより、蓋部32、32が固定されて筒部31の開口を封止し、電池内が密閉されている。

【0067】非水電解液は、エチレンカーボネートなどを含む有機溶媒に $\text{LiPF}_6$ などのリチウム塩を溶解させて調製したものである。

【0068】

【効果】本発明のリチウム二次電池は、高エネルギー密度・高出力密度を有するため、携帯用電子機器や自動車のバッテリーとして利用することができる。また、本発明のリチウム二次電池では優れた生産性が得られるため、従来の電池に比べて製造コストが小さくなる。

【0069】本発明のリチウム二次電池用電極の製造方法では、多孔質被膜を電極の表面上に薄くかつ均一に形成することができるため、本製造方法で得られた薄い電極を用いれば、セパレータが占めていた体積量だけ電極の占める体積を増やすことができる。その結果、電池容量が大きくなり、電池のエネルギー密度が高くなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1のリチウム二次電池において、その構造を概略的に示す縦断面図である。

【図2】 実施例3及び実施例4の各リチウム二次電池について、それらの充放電サイクル特性をそれぞれ示すグラフである。

【図3】 実施例5のリチウム二次電池において、その負極に形成された多孔質被膜の表面の様子を10万倍に拡大して示すSEM写真である。

【図4】 実施例5のリチウム二次電池において、その負極に形成された多孔質被膜の断面を2000倍に拡大

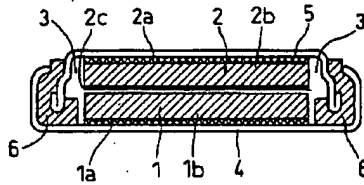
して示すSEM写真である。

【図5】 実施例5のリチウム二次電池において、その負極に形成された多孔質被膜の表面付近の厚み方向の断面を5万倍に拡大して示すSEM写真である。

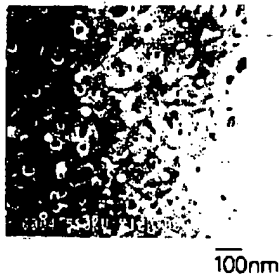
【図6】 実施例5のリチウム二次電池において、その負極に形成された多孔質被膜の中央付近の厚み方向の断面を5万倍に拡大して示すSEM写真である。

【図7】 実施例5～8の各リチウム二次電池について、それらの放電負荷特性をそれぞれ示すグラフである。

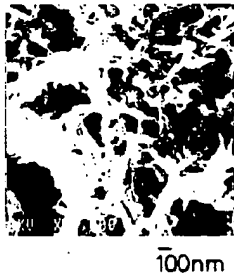
【図1】



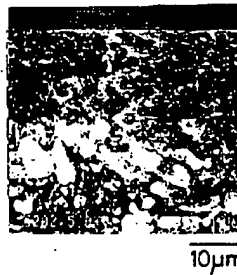
【図3】



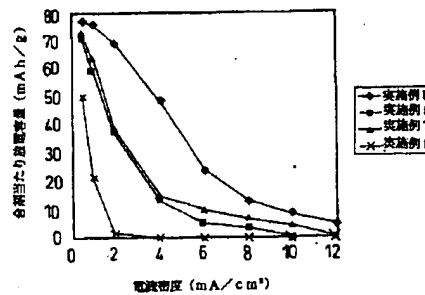
【図6】



【図4】



【図7】



\*【図8】 本発明のリチウム二次電池として用いることのできる円筒型電池を概略的に示す電池の断面図である。

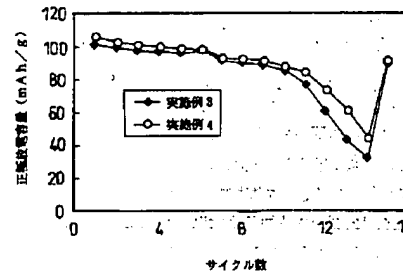
【図9】 図8の要部（巻回電極20）の断面を拡大して概略的に示す拡大断面図である。

【符号の説明】

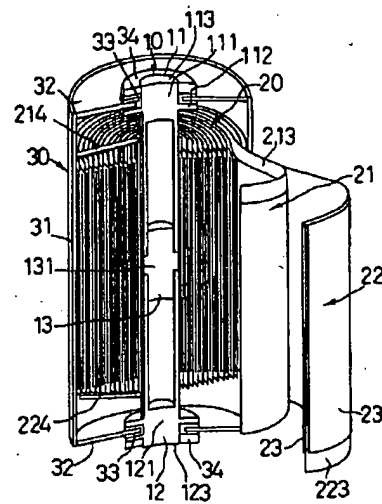
1：正極 1a：正極集電体 1b：正極活物質層  
2：負極 2a：負極集電体 2b：負極活物質層 2c：多孔質被膜 3：非水電解液 4：正極ケース

\*10 5：負極ケース 6：ガスケット

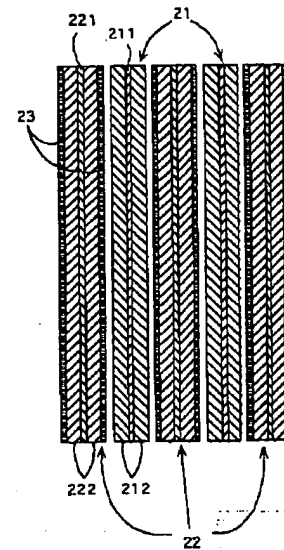
【図2】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>8</sup> 識別記号  
H01M 4/62

(72)発明者 細川 徳一  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内

FI  
H01M 4/62

(72)発明者 新開 竜一郎  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内